

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 05069673  
 PUBLICATION DATE : 23-03-93

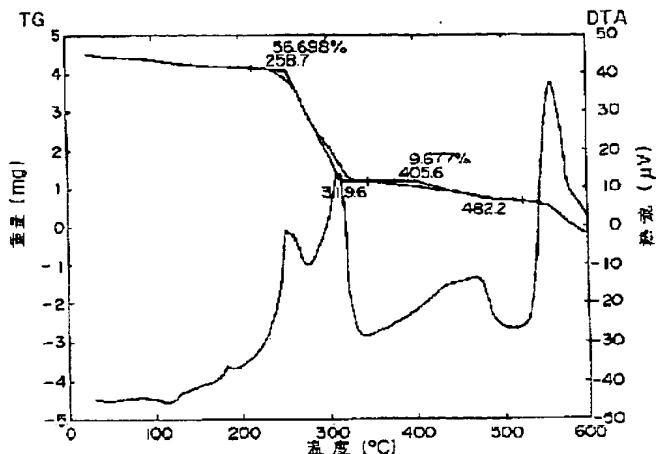
APPLICATION DATE : 17-09-91  
 APPLICATION NUMBER : 03265157

APPLICANT : TAIYO YUDEN CO LTD;

INVENTOR : OKITSU ISAO;

INT.CL. : B41M 5/26 G11B 7/24 G11B 7/26

TITLE : OPTICAL DATA RECORDING MEDIUM  
 AND PRODUCTION THEREOF



ABSTRACT : PURPOSE: To provide an optical data recording medium excellent in preservability and recording characteristics.

CONSTITUTION: At first, a polycarbonate substrate with a thickness of 1.2mm, an outer diameter of 120mm and an inner diameter of 15mm having spiral pregrooves with a width of 0.5μm and a depth of 160nm formed thereto at a pitch of 1.6μm is formed by injection molding 4,4',4'',4'''-tetra(monohydroxyethylsulfonylamide) phthalocyanine Cu complex is treated with perchloric acid and the obtained salt is dissolved in isopropyl alcohol and the resulting solution is applied to the polycarbonate substrate by a spin coating method to form a light absorbing layer. Next, a fluoroplastic coating resin is applied to the formed light absorbing layer by a spin coating method to form a reflecting auxiliary layer and an Au film with a thickness of 500nm is formed on the reflecting auxiliary layer by sputtering to form a reflecting layer and an ultraviolet curable resin is applied to the reflecting layer by a spin coating method to form a protective layer which is, in turn, irradiated with UV rays to be cured.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-69673

(43)公開日 平成5年(1993)3月23日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup> B 41 M 5/26 G 11 B 7/24 7/26	識別記号 5 1 6 5 3 1	序内整理番号 7215-5D 7215-5D 8305-2H	F I B 41 M 5/26	技術表示箇所 Y
--	------------------------	---	--------------------	-------------

審査請求 未請求 請求項の数4(全6頁)

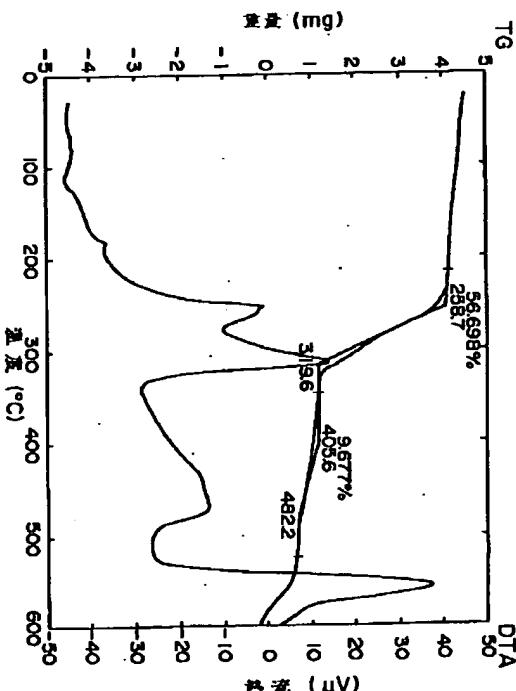
(21)出願番号 特願平3-265157	(71)出願人 000204284 太陽誘電株式会社 東京都台東区上野6丁目16番20号
(22)出願日 平成3年(1991)9月17日	(72)発明者 高岸 吉和 東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内
	(72)発明者 大田黒 国彦 東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内
	(72)発明者 興津 熟 東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内
	(74)代理人 弁理士 丸岡 政彦

(54)【発明の名称】 光情報記録媒体およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 保存性および記録特性に優れる光情報記録媒体およびその製造方法の提供。

【構成】 まず、射出成形法により、幅0.5μm、深さ160nm、ピッチ1.6μmのスパイラル状のプリググループが形成された厚さ1.2mm、外径120mm、内径15mmのポリカーボネート基板を作製する。一方、4, 4', 4", 4"’-テトラ(モノヒドロキシエチルスルホニルアミド)フタロシアニンCu錯体を過塩素酸で処理し、得られた塩をイソプロピルアルコールに溶解し、その溶液を上記ポリカーボネート基板上にスピンドルコート法で塗布して光吸収層を形成する。次に、上記形成した光吸収層の上に、フッ素系コーティング樹脂をスピンドルコート法で塗布して反射補助層を形成し、反射補助層の上に500nmのAu膜をスパッタ法で成膜して反射層を形成し、反射層の上に紫外線硬化性樹脂をスピンドルコート法で塗布して保護層を形成した後、UV光を照射して硬化させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機薄膜からなる光吸収層を有する光情報記録媒体であって、上記光吸収層が、フタロシアニン系色素の過塩素酸塩または過ヨウ素酸塩から成っていることを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項2】 透光性を有し、スパイラル状にアリグループが形成された基板上に色素からなる光吸収層を設け、さらにその上に金属膜からなる反射層を設け、さらにその上に樹脂層からなる保護層を設けることからなる光情報記録媒体の製造における、前記光吸収層の形成に際し、フタロシアニン系色素の過塩素酸塩または過ヨウ素酸塩からなる塗布液をスピンドルコート法により塗布することを特徴とする光情報記録媒体の製造方法。

【請求項3】 透光性を有し、スパイラル状にアリグループが形成された基板上に色素からなる光吸収層を設け、さらにその上に金属膜からなる反射層を設け、さらにその上に樹脂層からなる保護層を設けることからなる光情報記録媒体の製造における、前記光吸収層の形成に際し、(イ)フタロシアニン系色素またはフタロシアニン系色素の過塩素酸塩もしくは過ヨウ素酸塩、と(ロ)式： $R^+ \cdot XO_4^-$  ( $R^+$  は有機カチオン、XはC1またはI) で表わされる有機物ハロゲン化過酸化物塩、との混合物からなる塗布液をスピンドルコート法により塗布することを特徴とする光情報記録媒体の製造方法。

【請求項4】 透光性を有し、スパイラル状にアリグループが形成された基板上に、色素からなる光吸収層を設け、さらにその上に複素屈折率実数部  $n_E$  が、 $n_E \leq 1.6$  の低屈折率樹脂からなる反射補助層を設け、さらにその上に金属膜からなる反射層を設け、さらにその上に樹脂層からなる保護層を設けることからなる光情報記録媒体の製造における、前記光吸収層および反射補助層の形成に際し、フタロシアニン系色素の過塩素酸塩または過ヨウ素酸塩からなる光吸収層形成用塗布液および、低屈折率樹脂からなる反射補助層形成用塗布液を、それぞれ、スピンドルコート法により塗布することを特徴とする光情報記録媒体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、光吸収層にフタロシアニン系色素の過塩素酸塩または過ヨウ素酸塩を含有する光情報記録媒体およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、色素系追記型光ディスクには、記録特性、再生特性などが最適となるようにするため、光吸収層材料に主として、インドジカルボシアニン系の色素にN i 錫体、アミニウム塩、ニトロソ化合物等の光安定化剤を添加した系が用いられてきた。しかし、これらの系は、耐候性、特に光に対する安定性が十分でないため、その改善が望まれている。そこで、古くから光・熱の安定性に優れているとされてきたフタロシアニン系色

素の金属錯体が光吸収層材料として再有望視されている。

【0003】 フタロシアニン系色素(ナフタロシアニン系色素を含む。以下本発明書中において同じ。)の金属錯体については、溶剤溶解性を高めてスピンドルコートによる塗布性を向上させるため、中心金属および中心金属化合物、導入官能基等の違いによる特性変化についての詳細な検討がなされ、特許出願も数多くなされている。しかしながら、これまでフタロシアニン系色素による記録形成の容易性の改善、特に記録パワーの低減化をはかることに関する検討はほとんどされていなかった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 色素系追記型の光ディスクの場合、記録後の最大反射率(R<sub>top</sub>)を、市販のROM型CDと同程度にする必要上、記録再生用レーザー波長における光吸収層の吸収効率、すなわち、吸光度を必要以上に大きくすることはできない。

【0005】 従来のインドジカルボシアニン系材料の場合、比較的分解発熱しやすいことから、最低限の吸光度で6~10mW程度で記録できたが、フタロシアニン系材料の場合、光、熱に対して安定であるため、インドジカルボシアニン系の場合と同程度の吸光度では、10mW程度のレーザー光でも記録できなかった。これは、従来公知の、スピンドルコートに際しての溶剤溶解性が改善されたフタロシアニン系材料についても、まったく同様であった。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 フタロシアニン系材料の記録時におけるパワーを下げるためには、インドジカルボシアニン系材料の場合と同様に、300°C以下において、材料の一部もしくは全部が発熱分解するようとする必要がある。そのための1つの手段として、フタロシアニン系材料を過塩素酸または過ヨウ素酸で処理して、これらの酸と塩を成すようにすることが極めて有効であることを見い出し、本発明に到達した。

【0007】 上記目的を達成するための別の手段として、(イ)フタロシアニン系色素または、フタロシアニン系色素の過塩素酸もしくは過ヨウ素酸の塩に、(ロ)式： $R^+ \cdot XO_4^-$  ( $R^+$  は有機カチオン、XはC1またはI) で表わされる有機物のハロゲン化過酸化物塩を添加する方法も有効であることがわかった。

【0008】 前記(イ)に対する前記(ロ)の添加量は、フタロシアニン系色素またはその過塩素酸塩もしくは過ヨウ素酸塩の量を基準として、 $R^+ \cdot XO_4^-$  の添加量 1~300 重量%、好ましくは 5~100 重量%である。1 重量%より少ないとときは所期の効果が得られず、一方 300 重量%より多いと色素が稀釈されて記録できない状態となるからである。 $R^+ \cdot XO_4^-$  の例は、テトラエチルアンモニウムバーコロレート、テトラブロビルアンモニウムバーコロレート、テトラノーブチルアンモ

ニウムパークロレート、テトラエチルアンモニウムパーイオダイド、テトラプロピルアンモニウムパーイオダイド、テトラブチルアンモニウムパーオダイドなどであり、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムパークロレートが特に好ましい。すなわち、 $R^+ \cdot XO_4^-$  は、上に示したようなテトラアルキルアンモニウムパークロレート等のチッ素アルキル化物のハロゲン化過酸化物等でもよいし、IRG-003(日本化薬(株)製)のように、色素を安定化するアミニウム化合物であってもよい。また、インドジカルボシアニンパークロレートのようなメチル鎖を有するシアニン系色素でも構わない。

【0009】反射補助層の樹脂材料は、溶液としてスピニコートできるものであれば何でも構わないが、複素屈折率  $n_E \leq 1.6$  の条件が満たされる必要がある。反射率をより高くし、記録パワーをより下げるためには、複素屈折率  $n_E \leq 1.5$  の樹脂の使用がより好ましい。この目的に使用できる材料としては、

ポリテルペン系樹脂 ( $n_E = 1.38$ )

フッ素化系樹脂 ( $n_E = 1.4$ )

シロキサン系樹脂 ( $n_E = 1.41$ )

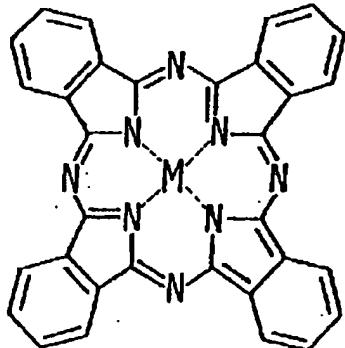
オリゴスチレン系樹脂 ( $n_E = 1.59$ )

等が耐候性にも優れ、有用であるが、前述の条件を満たすものであれば上記の材料以外のものでも構わない。これらを溶解するための溶剤としては、通常用いられるケトン系、アルコール系、ケトアルコール系およびセルソルブ系の溶剤またはそれらを過塩素酸化したもの用いることができる。

【0010】すなわち、本発明の一つの目的は、(1) 有機薄膜からなる光吸収層を有する光情報記録媒体であって、上記光吸収層が、フタロシアニン系色素の過塩素酸塩または過ヨウ素酸塩から成っていることを特徴とする光情報記録媒体を提供することである。

【0011】ここに、フタロシアニン系色素とは、構造式中に下記一般式化1で表わされるフタロシアニンの骨格を有する色素化合物の総称であって、ナフタロシアニンをも含むものである。式中のMは中心金属を表わすが、Cu、CoまたはNiが特に好ましい。

【化1】



【0012】本発明の別の目的は、(2) 前記フタロシ

アニン系色素の塩が、 $4, 4', 4'', 4'''$ -テトラ(モノヒドロキシエチルスルホニルアミド)フタロシアニン銅錯体の過塩素酸塩または過ヨウ素酸塩である、上記(1)記載の光情報記録媒体を提供することである。

【0013】本発明のさらに別の目的は、(3) 有機薄膜からなる光吸収層を有する光情報記録媒体であって、上記光吸収層が、(イ) フタロシアニン系色素またはフタロシアニン系色素の過塩素酸塩もしくは過ヨウ素酸塩、と(ロ) 式:  $R^+ \cdot XO_4^-$  ( $R^+$  は有機カチオン、XはC1またはI) で表わされる有機物ハロゲン化過酸化物塩、との混合物から成っていることを特徴とする光情報記録媒体を提供することである。

【0014】本発明のさらに別の目的は、(4) 前記フタロシアニン系色素が、 $4, 4', 4'', 4'''$ -テトラ(モノヒドロキシエチルスルホニルアミド)フタロシアニン銅錯体であり、前記有機物ハロゲン化過酸化物塩が過塩素酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウムまたは過ヨウ素酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウムである、上記(3)記載の光情報記録媒体を提供することである。

【0015】本発明のさらに別の目的は、(5) 透光性を有し、スパイク状にアリグループが形成された基板上に色素からなる光吸収層を設け、さらにその上に金属膜からなる反射層を設け、さらにその上に樹脂層からなる保護層を設けることからなる光情報記録媒体の製造における、前記光吸収層の形成に際し、フタロシアニン系色素の過塩素酸塩または過ヨウ素酸塩からなる塗布液をスピニコート法により塗布することを特徴とする光情報記録媒体の製造方法を提供することである。

【0016】本発明のさらに別の目的は、(6) 前記フタロシアニン系色素の過塩素酸塩または過ヨウ素酸塩が、 $4, 4', 4'', 4'''$ -テトラ(モノヒドロキシエチルスルホニルアミド)フタロシアニン銅錯体の過塩素酸塩または過ヨウ素酸塩である、上記(5)記載の製造方法を提供することである。

【0017】本発明のさらに別の目的は、(7) 透光性を有し、スパイク状にアリグループが形成された基板上に色素からなる光吸収層を設け、さらにその上に金属膜からなる反射層を設け、さらにその上に樹脂層からなる保護層を設けることからなる光情報記録媒体の製造における、前記光吸収層の形成に際し、(イ) フタロシアニン系色素またはフタロシアニン系色素の過塩素酸塩もしくは過ヨウ素酸塩、と(ロ) 式:  $R^+ \cdot XO_4^-$  ( $R^+$  は有機カチオン、XはC1またはI) で表わされる有機物ハロゲン化過酸化物塩、との混合物からなる塗布液をスピニコート法により塗布することを特徴とする光情報記録媒体の製造方法を提供することである。

【0018】本発明のさらに別の目的は、(8) 前記(イ)のフタロシアニン系色素が、 $4, 4', 4'', 4'''$ -テトラ(モノヒドロキシエチルスルホニルアミド)フタロシアニン銅錯体であり、前記(ロ)の有機物

ハロゲン化過酸化物塩が過塩素酸テトラ-n-ブチルアンモニウムまたは過ヨウ素酸テトラ-n-ブチルアンモニウムである上記(7)記載の製造方法を提供することである。

【0019】本発明のさらに別の目的は、(9)透光性を有し、スパイラル状にアリグループが形成された基板上に、色素からなる光吸収層を設け、さらにその上に複素屈折率実数部  $n_E$  が、 $n_E \leq 1.6$  の低屈折率樹脂からなる反射補助層を設け、さらにその上に金属膜からなる反射層を設け、さらにその上に樹脂層からなる保護層を設けることからなる光情報記録媒体の製造における、前記光吸収層および反射補助層の形成に際し、フタロシアニン系色素の過塩素酸塩または過ヨウ素塩からなる光吸収層形成用塗布液および、低屈折率樹脂からなる反射補助層形成用塗布液を、それぞれ、スピンドル法により塗布することを特徴とする光情報記録媒体の製造方法を提供することである。

【0020】本発明のさらに別の目的は、(10)透光性を有し、スパイラル状にアリグループが形成された基板上に色素からなる光吸収層を設け、さらにその上に複素屈折率実数部  $n_E$  が、 $n_E \leq 1.6$  の低屈折率樹脂からなる反射補助層を設け、さらにその上に金属膜からなる反射層を設け、さらにその上に樹脂層からなる保護層を設けることからなる光情報記録媒体の製造方法における、前記光吸収層の形成に際し、(イ)フタロシアニン系色素またはフタロシアニン系色素の過塩素酸塩もしくは過ヨウ素酸塩、と(ロ)式:  $R^+ \cdot XO_4^-$  ( $R^+$  は有機カチオン、XはC1またはI) で表わされる有機物ハロゲン化過酸化物塩、との混合物からなる塗布液をスピンドル法により塗布することを特徴とする、上記(9)記載の製造方法を提供することである。

【0021】本発明のさらに別の目的は、(11)前記(イ)のフタロシアニン系色素が、4, 4', 4", 4"'-テトラ(モノヒドロキシエチルスルホニルアミド)フタロシアニン銅錯体であり、前記(ロ)の有機物ハロゲン化過酸化物塩が過塩素酸テトラ-n-ブチルアンモニウムまたは過ヨウ素酸テトラ-n-ブチルアンモニウムである、上記(9)記載の光情報記録媒体を提供することである。

【0022】本発明のさらに別の目的は、(12)前記光吸収層が300°C以下の分解点または発熱点をもつことを特徴とする、上記(5)～(11)のいずれかに記載の光情報記録媒体の製造方法を提供することである。

【0023】

【作用】上記のように、フタロシアニン系色素を過塩素酸もしくは過ヨウ素酸の塩とするか、あるいは、同色素またはその過塩素酸塩もしくは過ヨウ素酸塩に、有機物のハロゲン化過酸化物塩を添加することにより、10mW以下の比較的低いレーザーパワーで、フタロシアニン系色素自体の吸収により、300°C程度までレーザー照射部

分を昇温することができる。このとき、この照射部分は、これらの  $ClO_4^-$  イオンまたは  $IO_4^-$  イオンの発熱分解により、さらに昇温し、最終的にレーザー照射部分のフタロシアニンは、発熱分解を起こす。この部分は、再生時に記録ピットとして読み出すことができる。

【0024】

【実施例1】幅  $0.5\mu m$ 、深さ  $160 nm$ 、ピッチ  $1.6\mu m$  のスパイラル状のアリグループが形成された厚さ  $1.2\mu m$ 、外径  $120 mm$ 、内径  $15 mm$  のポリカーボネート基板を射出成形法により成形した。

【0025】光吸収剤として、4, 4', 4", 4"'-テトラ(モノヒドロキシエチルスルホニルアミド)フタロシアニンCu錯体を過塩素酸で処理して過塩素酸塩としたもの0.4gを、イソプロピルアルコール10mlに溶解し、溶液とした。

【0026】この溶液を、先のポリカーボネート基板上にスピンドル法により塗布した。

【0027】さらに、この色素付き基板上に、反射補助層として、フッ素系コーティング樹脂( $n_E = 1.4$ )をスピンドル法により設け、さらにその上にAu層  $500 nm$ をスパッタ法により設け、Au層上に紫外線硬化性樹脂をスピンドル法により塗布し、UV光を照射し、硬化させた。

【0028】このようにして作製した光ディスクを、光ディスク用記録機(パルスティック製、DDU-1000)により、 $780 nm$ の半導体レーザーにより、 $9 mW$ でEFM信号を記録、 $0.5 mW$ により再生したところ、良好なアイバターンが得られた。また、同機により  $450 kHz$ の信号を記録したところ、C/N比が  $50 dB$  であり、一方、

30 Rtop は  $65\%$  であった。

【0029】またこのときの、記録に用いた材料の温度対質量減量および発熱度のチャートは図1に示す通りであった。

【0030】上記Cuフタロシアニン過塩素酸塩の合成は、酢酸エチル中で、4, 4', 4", 4"'-テトラ(モノヒドロキシエチルスルホニルアミド)フタロシアニンCu錯体に過塩素酸を添加し、室温で3hr処理した後、生成物を冷水中で再結晶させることにより行った。

【0031】最後の洗浄を終了した塩は真空乾燥器内に保存し、乾燥後、その収量を求め、結合酸成分分析の試料とした。

【0032】上記の方法で得た4, 4', 4", 4"'-テトラ(モノヒドロキシエチルスルホニルアミド)フタロシアニンCu錯体の過塩素酸塩0.4gを、イソプロピルアルコール10mlに溶解し、スピンドル法により塗布した。

【0033】

【実施例2】実施例1と同様の基板上に、4, 4', 4", 4"'-テトラ(モノヒドロキシエチルスルホニルアミド)フタロシアニンCu錯体0.36gと、過塩素酸テトラ-n-ブチルアンモニウム0.04gをイソプロピルアルコール10mlに溶解し、スピンドル法により塗布した。

50

アルコール10mlに溶解し、溶液としたものをスピンドル法により塗布した。

【0034】次に、実施例1と同様にして、反射補助層、Au層、紫外線硬化性樹脂層を設けた。このようにして作製した光ディスクを実施例1と同様の記録機を用いて、9.8 mWで記録、0.5 mWで再生したところ、良好なアイバターンが得られた。また、450 kHz の信号を記録したところ、C/N比で52dBであった。このとき、R<sub>top</sub>は68%であった。

【0035】また、このときの記録に用いた材料の温度対質量減量および発熱量のチャートは図2に示す通りであった。

#### 【0036】

【比較例】実施例1および2と同様の基板上に、光吸収剤として、4, 4', 4", 4"'-テトラ(モノヒドロキシエチルスルホニルアミド)フタロシアニンCu錯体を、実施例1、2と同様にスピンドル法により塗布した。さらに、実施例1および2と同様にして反射補助層、Au層、紫外線硬化性樹脂層を設けた。このようにして作製した光ディスクを、実施例1および2と同様の記録機を用いて、最大13mWで記録し、0.5 mWで再生

したところ、再生波形はまったく得られず、記録された痕跡もなかった。

【0037】このときの記録に用いた材料の温度対質量減量および発熱量のチャートは図3に示す通りであった。

#### 【0038】

【発明の効果】本発明の光情報記録媒体は、優れた保存性と優れた記録特性とを兼ね備えており、従来の光情報記録媒体と比して極めて信頼性が向上した。また、本発明の光情報記録媒体は、10mW以下で記録が可能であるため、半導体レーザーを用いた比較的安価で市販されている記録機で容易に記録することができる。

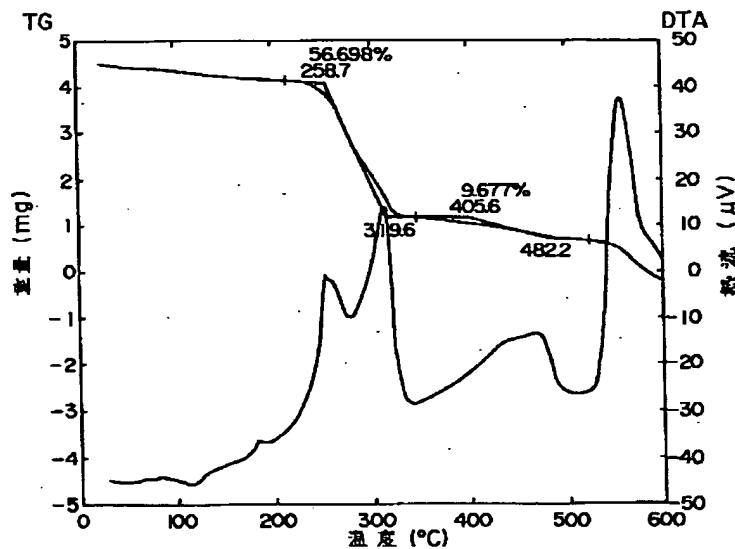
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光情報記録媒体の一例における感光材料の温度対質量減量および発熱量のチャートである。

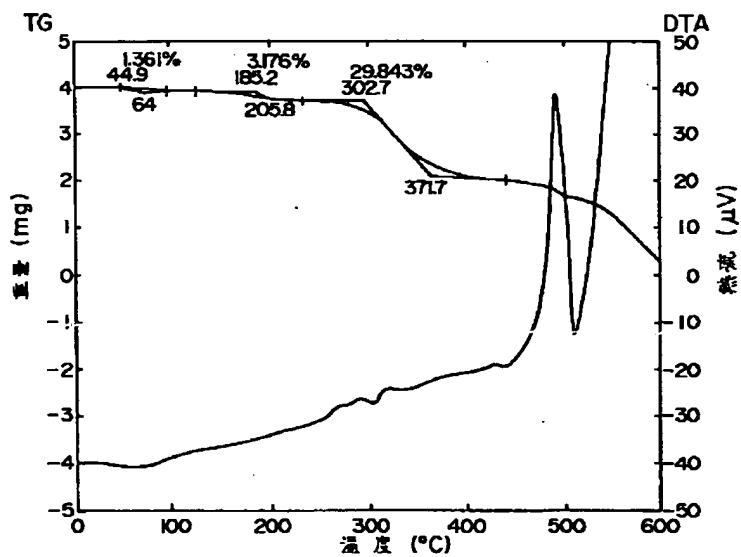
【図2】本発明の光情報記録媒体の別の例における感光材料の温度対質量減量および発熱量のチャートである。

【図3】従来の光情報記録媒体における感光材料の温度対質量減量および発熱量のチャートである。

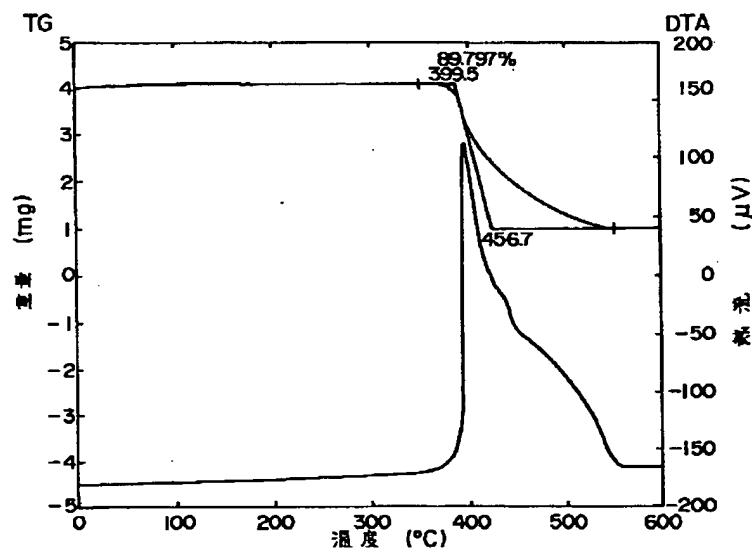
【図1】



【図2】



【図3】



## \* NOTICES \*

*Machia translation*  
JP 05-019673

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the optical information record medium which contains the perchlorate or periodate of phthalocyanine system coloring matter in an optical-absorption layer, and its manufacture method.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, in order to make it a recording characteristic, reproducing characteristics, etc. become the optimal, the system which added optical stabilizing agents, such as nickel complex, an aminium salt, and a nitroso compound, to the coloring matter of the India dicarbocyanine system has mainly been used for optical-absorption layer material at the pigment system write once optical disk. However, since these systems do not have weatherability, especially the enough stability over light, the improvement is desired. Then, re-promising \*\* of the metal complex of the phthalocyanine system coloring matter it has been supposed that is excelled in the stability of light and heat for many years is carried out as an optical-absorption layer material.

[0003] Phthalocyanine system coloring matter (naphthalocyanine system coloring matter is included.) In this invention in the letter, it is the same below. About the metal complex, in order to raise solvent solubility and to raise the application nature by the spin coat, the detailed examination about the property change by the difference between a central metal and central metallic compounds, an introductory functional group, etc. is made, and many patent application is also made. However, most examination about achieving an improvement of the ease of the record formation by phthalocyanine system coloring matter, especially reduction-ization of record power until now was not carried out.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The absorption efficiency of the optical-absorption layer in the laser wavelength for record reproduction when [ required ] making the maximum reflectance (Rtop) after record of the same grade as commercial ROM type CD in the case of a pigment system postscript type optical disk, i.e., an absorbance, cannot be made larger than required.

[0005] With the absorbance of minimum [ be / comparatively / easy to carry out decomposition generation of heat / in the case of the conventional India dicarbocyanine system material / it ] Although it was recordable by about 6-10mW, since it was stable, in the case of phthalocyanine system material, even the about 10mW laser beam was unrecordable with the absorbance of the same grade as the case of the India dicarbocyanine system to light and heat. This was completely the same also about the phthalocyanine system material with which the solvent solubility conventionally for a well-known spin coat has been improved.

[0006]

[Means for Solving the Problem] In order to lower the power at the time of record of phthalocyanine system material, it is necessary to make it a part or all of material understand a generated heat part in that it is the same as that of the case of the India dicarbocyanine system material; and 300 degrees C or less. As one means for that, phthalocyanine system material was processed by perchloric acid or the periodic acid, it found out that it was very effective to accomplish these acids and salts, and this invention was reached.

[0007] as another means for attaining the above-mentioned purpose -- (\*\*) -- the salt of the perchloric acid of phthalocyanine system coloring matter or phthalocyanine system coloring matter, or the periodic acid -- (\*\*) -- the method of adding the halogenation peroxide salt of the organic substance expressed with formula:R+ and XO4- (R+ is an organic cation and X is Cl or I) was also found by that it is effective

[0008] the addition of the aforementioned (b) to the aforementioned (b) -- criteria [ amount / of phthalocyanine system coloring matter, its perchlorate, or a periodate ] -- carrying out -- R+ and XO4- Addition 1-300 weight % -- desirable -- 5-100 It is weight %. 1 when fewer than weight %, an expected effect obtains -- not having -- on the other hand -- It is because it will be in the state where coloring matter is diluted and it cannot record if [ than 300 % of the weight ] more. R+ and XO4 - Examples are tetraethylammonium perchlorate, tetrapropylammonium perchlorate, tetrapod n-butyl ammonium perchlorate, tetraethylammonium par iodide, tetrapropylammonium par iodide, tetrapod n-butyl ammonium par AODAIDO, etc., and are desirable. [ of especially tetrapod-n-butyl ammonium perchlorate ] Namely, R+ and XO4 - The halogenation peroxide of nitrogen alkylation objects, such as tetrapod alkylammonium perchlorate as shown above, etc. is sufficient, and you may be the aminium compound which stabilizes coloring matter like inter-record-gap-003 (Nippon Kayaku Co., Ltd. make). Moreover, the cyanine system coloring matter which has a methine chain like India dicarbocyanine perchlorate is sufficient.

[0009] The resin material of a reflective auxiliary layer is complex-index-of-refraction nE <=1.6, although it will not matter

anything if a spin coat can be carried out as a solution. Conditions need to be fulfilled. In order to make a reflection factor higher and to lower record power more, it is complex-index-of-refraction  $nE \leq 1.5$ . Use of a resin is more desirable. As a material which can be used for this purpose, it is a polyterpene system resin. ( $nE = 1.38$ )

Fluoridation system resin ( $nE = 1.4$ )

Siloxane system resin ( $nE = 1.41$ )

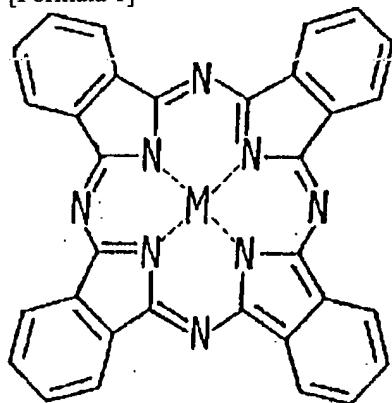
Oligo styrene resin ( $nE = 1.59$ )

Although \*\* is excellent also in weatherability and useful, as long as it fulfills the above-mentioned conditions, things other than the above-mentioned material may be used. What perchloric-acid-ized the solvent of the ketone system usually used, an alcoholic system, a keto-alcohol system, and a Cellosolve system or them as a solvent for dissolving these can be used.

[0010] That is, one purpose of this invention is an optical information record medium which has the optical-absorption layer which consists of a (1) organic thin film, and it is offering the optical information record medium characterized by the above-mentioned optical-absorption layer consisting of the perchlorate or periodate of phthalocyanine system coloring matter.

[0011] Phthalocyanine system coloring matter is general term of a coloring matter compound which has the skeleton of a phthalocyanine expressed by the following general formula-ization 1 in a structure expression, and naphthalocyanine is also included here. Although M in a formula expresses a central metal, Cu, Co, or especially nickel is desirable.

[Formula 1]



[0012] Another purpose of this invention is that the salt of the (2) aforementioned phthalocyanine system coloring matter offers an optical information record medium given in 4, 4', and above-mentioned [ that are the perchlorate or periodate of '-tetrapod (monochrome hydroxyethyl sulfonyl amide) phthalocyanine copper complex 4" 4" ] (1).

[0013] the optical information record medium which has the optical-absorption layer which still more nearly another purpose of this invention becomes from (3) organic thin film -- it is -- the above-mentioned optical-absorption layer -- (\*\*) -- the perchlorate of phthalocyanine system coloring matter or phthalocyanine system coloring matter or a periodate, and (\*\*) -- it is offering the optical information record medium characterized by to consist of mixture with the organic-substance halogenation peroxide salt expressed with formula:R+ and XO4- (R+'s is an organic cation and X's is Cl or I) .

[0014] Still more nearly another purpose of this invention is that the (4) aforementioned phthalocyanine system coloring matter offers the optical information record medium of 4, 4', and the above-mentioned (3) publication 4" is '-tetrapod (monochrome hydroxyethyl sulfonyl amide) phthalocyanine copper complex, and the 4" of whose aforementioned organic substance halogenation peroxide salts is perchloric acid tetrapod-n-butyl ammonium or periodic-acid tetrapod-n-butyl ammonium.

[0015] Still more nearly another purpose of this invention has (5) translucencies, and the optical-absorption layer which consists of coloring matter is prepared on the substrate in which the pulley groove was formed in the shape of a spiral. It can set to manufacture of the optical information record medium which consists of preparing on it the reflecting layer which consists of a metal membrane furthermore, and preparing further the protective layer which consists of a resin layer on it. It is offering the manufacture method of the optical information record medium characterized by applying the application liquid which consists of the perchlorate or periodate of phthalocyanine system coloring matter by the spin coat method on the occasion of formation of the aforementioned optical-absorption layer.

[0016] Still more nearly another purpose of this invention is that the perchlorate or periodate of the (6) aforementioned phthalocyanine system coloring matter offers the manufacture method given in 4, 4', and above-mentioned [ that are the perchlorate or periodate of '-tetrapod (monochrome hydroxyethyl sulfonyl amide) phthalocyanine copper complex 4" 4" ] (5).

[0017] Still more nearly another purpose of this invention has (7) translucencies, and the optical-absorption layer which consists of coloring matter is prepared on the substrate in which the pulley groove was formed in the shape of a spiral. It can set to manufacture of the optical information record medium which consists of preparing on it the reflecting layer which consists of a metal membrane furthermore, and preparing further the protective layer which consists of a resin layer on it. Formation of the aforementioned optical-absorption layer is faced. The perchlorate or periodate of (b) phthalocyanine system coloring matter or phthalocyanine system coloring matter, (\*\*) -- formula: -- it is offering the manufacture method of the optical information record medium characterized by applying the application liquid which consists of mixture with the organic substance halogenation peroxide salt expressed with R+ and XO4- (R+'s is an organic cation and X's is Cl or I) by the spin coat method

[0018] Still more nearly another purpose of this invention is that the phthalocyanine system coloring matter of the (8)

aforementioned (\*\*) offers the manufacture method given in 4, 4', and above-mentioned [ 4" is '-tetrapod (monochrome hydroxyethyl sulfonyl amide) phthalocyanine copper complex, and 4" of above-mentioned organic substance halogenation peroxide salts of the aforementioned (\*\*) is perchloric acid tetrapod-n-butyl ammonium or periodic-acid tetrapod-n-butyl ammonium ] (7).

[0019] On the substrate in which still more nearly another purpose of this invention has (9) transluencies, and the pulley groove was formed in the shape of a spiral the optical-absorption layer which consists of coloring matter -- preparing -- further -- a it top -- complex-index-of-refraction real part  $nE$   $nE \leq 1.6$  Prepare the reflective auxiliary layer which consists of a low refractive-index resin, and the reflecting layer which consists of a metal membrane is further prepared on it. It can set to manufacture of the optical information record medium which consists of furthermore preparing on it the protective layer which consists of a resin layer. the application liquid for optical-absorption stratification which consists of the perchlorate or fault iodine salt of phthalocyanine system coloring matter on the occasion of formation of the aforementioned optical-absorption layer and a reflective auxiliary layer -- and It is offering the manufacture method of the optical information record medium characterized by applying the application liquid for reflective auxiliary stratification which consists of a low refractive-index resin by the spin coat method, respectively.

[0020] Still more nearly another purpose of this invention has (10) transluencies, and the optical-absorption layer which consists of coloring matter is prepared on the substrate in which the pulley groove was formed in the shape of a spiral. Furthermore, it is the complex-index-of-refraction real part  $nE$  on it.  $nE \leq 1.6$  The reflective auxiliary layer which consists of a low refractive-index resin is prepared. It can set to the manufacture method of the optical information record medium which consists of preparing on it the reflecting layer which consists of a metal membrane furthermore, and preparing further the protective layer which consists of a resin layer on it. Formation of the aforementioned optical-absorption layer is faced. The perchlorate or periodate of (b) phthalocyanine system coloring matter or phthalocyanine system coloring matter, \*\* -- (\*\*) -- a formula -- : -- R -- + -- -- XO -- four -- - (R+ is an organic cation and X is Cl or I) -- expressing -- having -- the organic substance -- halogenation -- a peroxide -- a salt -- mixture -- from -- becoming -- an application -- liquid -- spin -- a coat -- a method -- applying -- things -- the feature -- \*\* -- carrying out -- the above -- ( -- nine -- ) -- a publication -- manufacture -- a method -- providing --

[0021] Still more nearly another purpose of this invention is that the phthalocyanine system coloring matter of the (11) aforementioned (\*\*) offers the optical information record medium of 4, 4', and the above-mentioned (9) publication 4" is '-tetrapod (monochrome hydroxyethyl sulfonyl amide) phthalocyanine copper complex, and 4" of whose organic substance halogenation peroxide salts of the aforementioned (\*\*) is perchloric acid tetrapod-n-butyl ammonium or fault iodine acid tetrapod-n-butyl ammonium.

[0022] The (12) aforementioned optical-absorption layer still more nearly another purpose of this invention It is providing with the manufacture method of the optical information record medium a publication either of above-mentioned (5) - (11) characterized by having the decomposition point or a generating heat point 300 degrees C or less.

[0023]

[Function] As mentioned above, the temperature up of the laser radiation portion can be carried out to about 300 degrees C by absorption of phthalocyanine system coloring matter itself by the comparatively low laser power 10mW or less by using phthalocyanine system coloring matter as the salt of perchloric acid or a fault iodine acid, or adding the halogenation peroxide salt of the organic substance to this coloring matter, its perchlorate, or a periodate. At this time, this irradiation portion is these  $\text{ClO}_4$  - Ion or  $\text{IO}_4$  - By exoergic decomposition of ion, a temperature up is carried out further and, finally the phthalocyanine of a laser radiation portion causes exoergic decomposition. This portion can be read as a record pit at the time of reproduction.

[0024]

[Example 1] Width of face 0.5 micrometers, the depth 160nm, pitch Thickness in which the pulley groove of the shape of a 1.6-micrometer spiral was formed The polycarbonate substrate with 1.2mm, an outer diameter [ of 120mm ], and a bore of 15mm was fabricated by the injection-molding method.

[0025] As an optical-absorption agent, it dissolved in isopropyl alcohol 10ml, and 4, 4', and 0.4g of things which processed 4" of '-tetrapod (monochrome hydroxyethyl sulfonyl amide) phthalocyanine Cu complexes by perchloric acid, and were made into the perchlorate 4" were used as the solution.

[0026] The spin coat of this solution was carried out on the previous polycarbonate substrate.

[0027] Furthermore, a fluorine system coating resin ( $nE = 1.4$ ) is prepared by the spin coat method as a reflective auxiliary layer on this substrate with coloring matter, and it is Au layer on it further. 500nm is prepared by the spatter, an ultraviolet-rays hardenability resin is applied by the spin coat method on Au layer, and UV light was irradiated and was stiffened.

[0028] Thus, when the produced optical disk was reproduced by the semiconductor laser of 780 nm with the record machine for optical disks (the product made from a pulse tech, DDU-1000) and the EFM signal was reproduced by record and 0.5 mW by 9 mW, the good eye pattern was obtained. Moreover, this opportunity When the signal of 450 kHz was recorded, C/N ratio was 50dB and, on the other hand,  $R_{top}$  was 65%.

[0029] Moreover, the chart of temperature pair mass loss in quantity of the material used for the record at this time and calorific intensity was as being shown in drawing 1.

[0030] In ethyl acetate, composition of the above-mentioned copper-phthalocyanine perchlorate was performed by making a product recrystallize in cold water, after it added 4" of perchloric acid to the '-tetrapod (monochrome hydroxyethyl sulfonyl amide) phthalocyanine Cu complex and 4" carried out 3hr processing at the room temperature, 4, 4', and.

[0031] The salt which ended the last washing was saved in the vacuum dryer, calculated the yield after dryness, and made it the

sample of joint acid component analysis.

[0032] It dissolved in isopropyl alcohol 10ml, and 4 and 4' which were obtained by the above-mentioned method, 4", and 0.4g of 4" perchlorates of a '-tetrapod (monochrome hydroxyethyl sulfonyl amide) phthalocyanine Cu complex were used as the spin coat solution.

[0033]

[Example 2] On the same substrate as an example 1, it is a 4, 4', and 4"4" '-tetrapod (monochrome hydroxyethyl sulfonyl amide) phthalocyanine Cu complex. 0.36g and perchloric acid tetrapod-n-butyl ammonium 0.04g was dissolved in isopropyl alcohol 10ml, and what was used as the solution was applied by the spin coat method.

[0034] Next, the reflective auxiliary layer, Au layer, and the ultraviolet-rays hardenability resin layer were prepared like the example 1. Thus, when the produced optical disk was played by record and 0.5 mW by 9.8 mW using the same record machine as an example 1, the good eye pattern was obtained. Moreover, 450 kHz When the signal was recorded, it was 52dB in C/N ratio. At this time, Rtop was 68%.

[0035] Moreover, the chart of temperature pair mass loss in quantity of the material used for the record at this time and calorific value was as being shown in drawing 2.

[0036]

[Comparative Example(s)] On the same substrate as examples 1 and 2, the 4, 4', and 4"4" '-tetrapod (monochrome hydroxyethyl sulfonyl amide) phthalocyanine Cu complex was applied by the spin coat method like examples 1 and 2 as an optical-absorption agent. Furthermore, the reflective auxiliary layer, Au-layer, and the ultraviolet-rays hardenability resin layer were prepared like examples 1 and 2. Thus, the produced optical disk was recorded by a maximum of 13mW using the same record machine as examples 1 and 2, and when it reproduced by 0.5 mW, the reproduction wave was not acquired at all and did not have the recorded trace, either.

[0037] The chart of temperature pair mass loss in quantity of the material used for the record at this time and calorific value was as being shown in drawing 3.

[0038]

[Effect of the Invention] The optical information record medium of this invention combines the outstanding shelf life and the outstanding recording characteristic, and its reliability improved extremely as compared with the conventional optical information record medium. Moreover, since it is recordable by 10mW or less, the optical information record medium of this invention is easily recordable with the cheap [ comparatively ] and marketed record machine which used semiconductor laser.

---

[Translation done.]